

**(Co)Polymerisate und Verfahren zur radikalischen  
(Co)Polymerisation von olefinisch ungesättigten Monomeren**

Die vorliegende Erfindung betrifft neue (Co)Polymerisate, herstellbar  
5 durch die radikalische (Co)Polymerisation von olefinisch ungesättigten  
Monomeren. Außerdem betrifft die vorliegende Erfindung ein neues  
Verfahren zur radikalischen (Co)Polymerisation olefinisch ungesättigter  
Monomere in der Gegenwart von thiocarbamatgruppenhaltigen  
Verbindungen. Des Weiteren betrifft die vorliegende Erfindung die neue  
10 Verwendung von thiocarbamatgruppenhaltigen Verbindungen als Regler  
der radikalischen (Co)Polymerisation von olefinisch ungesättigten  
Monomeren.

(Co)Polymerisate von olefinisch ungesättigten Monomeren sind seit  
15 langem bekannt und werden beispielsweise als thermoplastische  
Kunststoffe oder als die wesentlichen Bestandteile von  
Beschichtungsstoffen, Klebstoffen und Dichtungsmassen eingesetzt. Als  
Bestandteile von Beschichtungsstoffen, Klebstoffen und Dichtungsmassen  
prägen sie in ihrer Funktion als Bindemittel deren technologischen  
20 Eigenschaften sowie die technologischen Eigenschaften der hieraus  
hergestellten Beschichtungen, Klebschichten Dichtungen.

Um leicht applizierbare, ökologisch und wirtschaftlich vorteilhafte, flüssige  
Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen mit hohen  
25 Festkörpergehalten zu realisieren, ist es notwendig, Bindemittel mit einem  
möglichst niedrigen zahlenmittleren und massenmittleren  
Molekulargewicht zu verwenden. Deren Herstellung durch die radikalische  
(Co)Polymerisation bereitet aber Probleme und kann ohne die  
Verwendung von Reglern oder Kettenübertragungsmitteln nicht  
30 bewerkstelligt werden.

Üblicherweise werden als Regler oder Kettenübertragungsmittel Thiole oder Mercaptane verwendet. Diese Verbindungen verursachen aber eine starke Geruchsbelästigung, die sich auch noch in den (Co)Polymerisaten und den hieraus hergestellten Beschichtungsstoffen, Klebstoffen und

5 Dichtungsmassen unangenehm bemerkbar machen kann. Dieses Problem wiegt besonders schwer, wenn die z.B. die Beschichtungsstoffe im großtechnischen Maßstab hergestellt und eingesetzt werden, beispielsweise bei der Automobilserienlackierung.

10 Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, neue (Co)Polymerisate zu finden, die die Nachteile des Standes der Technik nicht mehr länger aufweisen, sondern die sich problemlos auch mit niedrigen Molekulargewichten herstellen lassen, ohne dass dabei eine mit der Verwendung von Reglern oder Kettenübertragungsmitteln verbundene

15 Geruchsbelästigung auftritt. Die neuen (Co)Polymerisate sollen sich insbesondere als Bindemittel für leicht applizierbare, ökologisch unbedenkliche, von unangenehmen Gerüchen freie Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen mit einem besonders hohen Festkörpergehalt eignen.

20 Die neuen Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen sollen wirtschaftlich und technologisch besonders vorteilhafte Beschichtungen, Klebschichten und Dichtungen liefern.

25 Außerdem war es die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein neues Verfahren zur radikalischen (Co)Polymerisation olefinisch ungesättigter Verbindungen zu finden, das die Nachteile des Standes der Technik nicht mehr länger aufweist, sondern in einfacher und leicht reproduzierbarer Weise (Co)Polymerisate, insbesondere (Co)Polymerisate mit niedrigen

30 Molekulargewichten, liefert, ohne dass dabei eine Geruchsbelästigung auftritt.

Des weiteren war es die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, neue Regler oder Kettenübertragungsmittel für die radikalische (Co)Polymerisation von olefinisch ungesättigten Monomeren zu finden, die die Nachteile des 5 Standes der Technik nicht mehr länger aufweisen und insbesondere keine Geruchsbelästigung bei der Herstellung der (Co)Polymerisate und ihrer Anwendung mehr hervorrufen.

Nicht zuletzt war es die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, eine neue 10 Verwendung für thiocarbamatgruppenhaltige organische Verbindungen zu finden.

Demgemäß wurden die neuen (Co)Polymerisate gefunden, die durch die radikalische (Co)Polymerisation von olefinisch ungesättigten Monomeren 15 in der Gegenwart mindestens einer thiocarbamatgruppenhaltigen organischen Verbindung herstellbar sind und die im Folgenden als »erfindungsgemäße (Co)Polymerisate« bezeichnet werden.

Außerdem wurde das neue Verfahren zur Herstellung von 20 (Co)Polymerisaten durch die radikalische (Co)Polymerisation von olefinisch ungesättigten Monomeren gefunden, bei dem die olefinisch ungesättigten Monomeren in der Gegenwart mindestens einer thiocarbamatgruppenhaltigen organischen Verbindung (co)polymerisiert werden und das im Folgenden als »erfindungsgemäßes Verfahren« 25 bezeichnet wird.

Nicht zuletzt wurde die neue Verwendung von thiocarbamatgruppenhaltigen organischen Verbindungen als Regler der radikalischen (Co)Polymerisation von olefinisch ungesättigten Monomeren 30 gefunden, die im Folgenden als »erfindungsgemäße Verwendung« bezeichnet wird.

Im Hinblick auf den Stand der Technik war es überraschend und für den Fachmann nicht vorhersehbar, dass die Aufgabe, die der vorliegenden Erfindung zugrundelag im Kern mit Hilfe der erfindungsgemäßen  
5 Verwendung gelöst werden konnte.

Insbesondere war es überraschend, dass die erfindungsgemäß zu verwendenden thiocarbamatgruppenhaltigen organischen Verbindungen eine hervorragende regelnde Wirkung bei der radikalischen  
10 (Co)Polymerisation von olefinisch ungesättigten Monomeren haben und keine Geruchsbelästigung hervorrufen.

Außerdem war es überraschend, dass aufgrund der erfindungsgemäßen Verwendung und des erfindungsgemäßen Verfahrens die  
15 erfindungsgemäßen (Co)Polymerivate resultierten, die weitgehend oder völlig frei von unangenehmen Gerüchen waren und hervorragende anwendungstechnische Eigenschaften besaßen.

Darüber hinaus war es überraschend, dass sich die erfindungsgemäßen  
20 (Co)Polymerivate hervorragend als Bindemittel für Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen, insbesondere für flüssige Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen mit besonders hohen Festkörpergehalten bis zu 100 Gew.-% (100%-Systeme), eigneten.

25 Die betreffenden erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen waren überraschenderweise frei von unangenehmen Gerüchen, ließen sich leicht und wirtschaftlich applizieren und lieferten auf den unterschiedlichsten Substraten wirtschaftlich und technologisch besonders vorteilhafte Beschichtungen, Klebschichten und Dichtungen.

Die erfindungsgemäß zu verwendenden thiocarbamatgruppenhaltigen organischen Verbindungen enthalten mindestens eine, bevorzugt mindestens zwei und insbesondere zwei Thiocarbamatgruppen. Im Folgenden werden die erfindungsgemäß zu verwendenden 5 thiocarbamatgruppenhaltigen organischen Verbindungen der Kürze halber als »Thiocarbamate« bezeichnet.

Darüber hinaus können die Thiocarbamate mindestens eine weitere funktionelle Gruppe enthalten. Diese weitere funktionelle Gruppe wird so 10 ausgewählt, dass sie keine unerwünschten Nebenreaktionen hervorruft und/oder die radikalische (Co)Polymerisation der olefinisch ungesättigten Monomeren und/oder die Reglerwirkung der Thiocarbamate nicht inhibiert. Vorzugsweise wird die weitere funktionelle Gruppe so ausgewählt, dass sie Vernetzungsreaktionen mit den in den erfindungsgemäßen 15 Beschichtungsstoffen, Klebstoffen und Dichtungsmassen ggf. vorhandenen Vernetzungsmitteln eingehen kann. Besonders bevorzugt werden Hydroxylgruppen als weitere funktionelle Gruppen eingesetzt.

Vorzugsweise sind die Thiocarbamate niedermolekulare organische 20 Verbindungen, d. h. Verbindungen, die nicht aus Monomereinheiten aufgebaut sind.

Die Thiocarbamate sind übliche und bekannte Verbindungen und können mit Hilfe der üblichen und bekannten Methoden und Verfahren der 25 organischen Chemie hergestellt werden. Vorzugsweise werden sie durch die Umsetzung einer mindestens eine, bevorzugt mindestens zwei und insbesondere zwei Isocyanatgruppe(n) enthaltenden organischen Verbindung (im Folgenden »Isocyanat« genannt) mit mindestens einem, insbesondere einem, Thiol hergestellt.

Bevorzugt wird das Isocyanat aus der Gruppe der Diisocyanate ausgewählt.

Beispiele geeigneter Diisocyanate sind Isophorondiisocyanat (= 5-Isocyanato-1-isocyanatomethyl-1,3,3-trimethyl-cyclohexan), 5-Isocyanato-1-(2-isocyanatoeth-1-yl)-1,3,3-trimethyl-cyclohexan, 5-Isocyanato-1-(3-isocyanatoprop-1-yl)-1,3,3-trimethyl-cyclohexan, 5-Isocyanato-(4-isocyanatobut-1-yl)-1,3,3-trimethyl-cyclohexan, 1-Isocyanato-2-(3-isocyanatoprop-1-yl)-cyclohexan, 1-Isocyanato-2-(3-isocyanatoeth-1-yl)cyclohexan, 1-Isocyanato-2-(4-isocyanatobut-1-yl)-cyclohexan, 1,2-Diisocyanatocyclobutan, 1,3-Diisocyanatocyclobutan, 1,2-Diisocyanatocyclopentan, 1,3-Diisocyanatocyclopentan, 1,2-Diisocyanatocyclohexan, 1,3-Diisocyanatocyclohexan, 1,4-Diisocyanatocyclohexan, Dicyclohexylmethan-2,4'-diisocyanat, Tri-15-methylendiisocyanat, Tetramethylendiisocyanat, Pentamethylendiisocyanat, Hexamethylendiisocyanat, Ethylethylendiisocyanat, Trimethylhexandiisocyanat, Heptanmethylendiisocyanat oder Diisocyanate, abgeleitet von Dimerfettsäuren, wie sie unter der Handelsbezeichnung DDI 1410 von der Firma Henkel vertrieben und in 20 den Patentschriften WO 97/49745 und WO 97/49747 beschrieben werden, insbesondere 2-Heptyl-3,4-bis(9-isocyanatononyl)-1-pentyl-cyclohexan, oder 1,2-, 1,4- oder 1,3-Bis(isocyanatomethyl)cyclohexan, 1,2-, 1,4- oder 1,3-Bis(2-isocyanatoeth-1-yl)cyclohexan, 1,3-Bis(3-isocyanatoprop-1-yl)cyclohexan, 1,2-, 1,4- oder 1,3-Bis(4-isocyanatobut-1-yl)cyclohexan, 25 flüssiges Bis(4-isocyanatocyclohexyl)methan eines trans/trans-Gehalts von bis zu 30 Gew.-%, vorzugsweise 25 Gew.-% und insbesondere 20 Gew.-%, wie es den Patentschriften DE 44 14 032 A 1, GB 1 220 717 A 1, DE-A-16 18 795 oder DE 17 93 785 A 1 beschrieben wird; Toluylendiisocyanat, Xylylendiisocyanat, Tetramethylxylylidendiisocyanat 30 (TMXDI), Bisphenylendiisocyanat, Naphthylendiisocyanat oder Diphenylmethandiisocyanat.

Besonders bevorzugt werden aliphatische Isocyanate, insbesondere die aliphatischen Diisocyanate, eingesetzt. Unter aliphatischen Isocyanaten werden Isocyanate verstanden, worin die Isocyanatgruppen mit aliphatischen Kohlenstoffatomen verbunden sind.

5

Vorzugsweise sind die Thiole Monothiole, die gegebenenfalls noch mindestens eine der vorstehend beschriebenen weiteren funktionellen Gruppen aufweisen können.

10 Beispiele geeigneter Thiole sind Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Isopropyl-, n-Butyl-, sec.-Butyl-, tert.-Butyl-, n-Pentyl-, n-Hexyl-, Cyclohexyl- und Phenylmercaptan und 2-Hydroxyethyl-, 3-Hydroxypropyl-, 4-Hydroxybutyl-, 5-Hydroxypentyl- und 6-Hydroxyhexylmercaptan. Besonders bevorzugt wird 2-Hydroxyethylmercaptan (2-Mercaptoethanol) eingesetzt.

15

Die Isocyanate und die Thiole können in äquimolaren Mengen eingesetzt werden. Vorzugsweise wird aber ein molarer Überschuss an Thiolen angewandt. Nicht umgesetzte Thiole werden dann nach der Umsetzung von den gebildeten Thiocarbamaten abgetrennt. Beispiele geeigneter

20 Trennverfahren sind Extraktion, Destillation und Filtration.

Für die Umsetzung werden die üblichen und bekannten Vorrichtungen und Vorsichtsmaßnahmen angewandt, wie sie für die Handhabung von Isocyanaten vorgesehen sind.

25

Für das erfindungsgemäße Verfahren können alle üblichen und bekannten olefinisch ungesättigten Monomere eingesetzt werden, die radikalisch (co)polymerisiert werden können. Beispiele geeigneter olefinisch ungesättigter Monomere werden beispielsweise im Detail in der deutschen

30 Patentanmeldung DE 199 30 664 A 1, Seite 4, Zeile 28, bis Seite 9, Zeile

49, oder in der deutschen Patentanmeldung DE 100 17 653 A 1, Seite 7, Zeile 64, Absatz [0086], bis Seite 9, Zeile 40, Absatz [0092], beschrieben.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann in üblicher und bekannter Weise 5 in Masse, Lösung, Emulsion oder Dispersion durchgeführt werden. Als Reaktoren für kommen die üblichen und bekannten Rührkessel, Rührkesselkaskaden, Rohrreaktoren, Schlaufenreaktoren oder Taylorreaktoren, wie sie beispielsweise in den Patentschriften DE 198 28 742 A 1 oder EP 0 498 583 A 1 oder in dem Artikel von K. Kataoka in 10 Chemical Engineering Science, Band 50, Heft 9, 1995, Seiten 1409 bis 1416, beschrieben werden, in Betracht. Vorzugsweise wird die radikalische Copolymerisation in Rührkesseln oder Taylorreaktoren, durchgeführt, wobei die Taylorreaktoren so ausgelegt werden, dass auf der gesamten Reaktorlänge die Bedingungen der Taylorströmung erfüllt 15 sind, selbst wenn sich die kinematische Viskosität des Reaktionsmediums aufgrund der Copolymerisation stark ändert, insbesondere ansteigt (vgl. die deutsche Patentanmeldung DE 198 28 742 A 1).

Das erfindungsgemäße Verfahren wird vorteilhafterweise bei 20 Temperaturen oberhalb der Raumtemperatur und unterhalb der niedrigsten Zersetzungstemperatur der jeweils verwendeten Monomeren durchgeführt, wobei bevorzugt ein Temperaturbereich von 10 bis 150, ganz besonders bevorzugt 30 bis 120 und insbesondere 40 bis 110 °C gewählt wird.

25 Bei Verwendung besonders leicht flüchtiger Monomere kann das erfindungsgemäße Verfahren auch unter Druck, vorzugsweise unter 1,5 bis 3.000 bar, bevorzugt 5 bis 1.500 und insbesondere 10 bis 1.000 bar durchgeführt werden.

Das molare Verhältnis von Thiocarbamaten zu olefinisch ungesättigten Monomeren kann sehr breit variieren und richtet sich nach den Erfordernissen des Einzelfalls, insbesondere nach dem Molekulargewicht, das die erfindungsgemäßen (Co)Polymerisate haben sollen.

5 Vorzugsweise liegt das molare Verhältnis bei  $10^1$  bis  $10^4$ , insbesondere bei  $10^2$  bis  $10^3$ .

Hinsichtlich der Molekulargewichtsverteilung sind die erfindungsgemäßen (Co)Polymerisate keinerlei Beschränkungen unterworfen.

10 Vorteilhafterweise wird aber das erfindungsgemäße Verfahren so geführt, dass ein Verhältnis  $M_w/M_n$ , gemessen mit Gelpermeationschromatographie unter Verwendung von Polystyrol als Standard, von  $\leq 4$ , bevorzugt  $\leq 2$  und insbesondere  $\leq 1,6$  resultiert.

## 15 Beispiele

### Herstellbeispiel 1

#### Die Herstellung eines Thiocarbamats

20 In einem Reaktionsgefäß aus Glas wurden 10 g (127,9 mmol) 2-Mercaptoethanol vorgelegt und unter Stickstoff auf 40 °C erhitzt. Bei dieser Temperatur wurden unter Rühren 1,56 g (6,34 mmol) Tetramethylxylylidendiisocyanat (TMXDI) zugegeben. Die resultierende

25 Reaktionsmischung wurde während 24 h bei 40 °C gerührt und anschließend in 200 ml Eiswasser gegossen. Der dabei ausgefallene weiße Niederschlag wurde abfiltriert und mit deionisiertem Wasser solange gewaschen, bis er völlig geruchsneutral war. Anschließend wurde der Niederschlag im Ölpumpenvakuum bei Raumtemperatur getrocknet.

Die Elementaranalyse ergab die folgende Zusammensetzung in Gew.-%:

Element:	N	C	H	S
gefunden:	6,92	53,62	7,06	16,05
berechnet:	6,99	53,98	7,05	16,01

Die Struktur des Thiocarbamats:

wurde durch die Kernresonanzspektroskopie bestätigt:

10

**<sup>13</sup>C-NMR, 100 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, δ[ppm]:**

30,8 (C-8, C-8', C-9, C-9', primär), 31,66 (C-11, C-11', sekundär), 57,33  
(C-7, C-7', quarternär), 61,54 (C-12, C-12', sekundär), 121,41 (C-2,  
15 tertiär), 122,7 (C-4, C-6, tertiär), 127,89 (C-5, tertiär), 147,49 (C-1, C-3,  
quarternär), 164,38 (C-10, C-10', quarternär)

**<sup>1</sup>H-NMR, 400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, δ[ppm]:**

20 1,53 (s, 12H, C<sup>8,8',9,9'</sup>H<sub>3</sub>), 2,76 (t, 4 H, C<sup>11,11'</sup>H<sub>2</sub>), 3,39 (q, 4H, C<sup>12,12'</sup>H<sub>2</sub>),  
4,84 (t, 2H, OH), 7,09 - 7,12 (m, 2H, C<sup>4,6</sup>H), 7,18 - 7,22 (m, 1H, C<sup>5</sup>H), 7,26  
(m, 1H, C<sup>2</sup>H), 8,37 (s, 2H, NH)

**Beispiele 1 bis 3 und Vergleichsversuch V 1**

25

Die radikalische Polymerisation von Styrol in Abwesenheit  
(Vergleichsversuch V 1) und in der Gegenwart (Beispiele 1 bis 3) des  
Thiocarbamats gemäß Herstellbeispiel 1

30 Allgemeine Versuchsvorschrift:

Auf einer Analysenwaage wurde die gewünschte Menge des Thiocarbamats gemäß Herstellbeispiel 1 in ein 50 ml Schlenkrohr eingewogen und in 15 ml Tetrahydrofuran gelöst. Anschließend wurde unter Stickstoff die initiatorhaltige Styrollösung zugegeben. Durch 5 mehrfaches Evakuieren und Belüfteten mit Stickstoff wurden restliche Spuren von Sauerstoff entfernt. Die Styrollösung wurde jeweils direkt vor Gebrauch frisch angesetzt. Hierzu wurde das Styrol zum Entfernen des Stabilisators unter Inertgas im Vakuum über eine Kolonne bei 30 °C destilliert und anschließend mit Azoisobutyronitril (AIBN) versetzt, sodass 10 eine 0,1 molare Lösung vorlag.

Für jede Versuchsreihe wurden vier Schlenkrohre parallel angesetzt, deren Inhalt sich im Verhältnis von Thiocarbamat zu Styrol voneinander unterschieden (Beispiele 1 bis 3 mit Thiocarbamat, Vergleichsversuch V 1 15 kein Thiocarbamat). Die verschlossenen Schlenkrohre wurden anschließend während 3 h im Wasserbad auf 55 °C erhitzt. Es wurden die in der Tabelle 1 aufgeführten Mengenverhältnisse eingesetzt.

**Tabelle 1: Die eingesetzten Mengen an Styrol und Thiocarbamat**

	<b>Beispiele und Vergleichsversuch</b>	<b>Styrollösung (S)</b>	<b>Thiocarbamat (TCA)</b>	<b>TCA/S</b>		
		[g]	[mmol]	[g]	[mmol]	[molar]
25	V 1	18,02	173	-	-	0
1		18,06	173,4	0,2294	0,5727	$3,3 \cdot 10^{-3}$
2		18,07	173,5	0,4771	1,1911	$6,9 \cdot 10^{-3}$
30	3	18,06	173,4	0,9324	2,3278	$1,34 \cdot 10^{-2}$

Nach Beendigung der Polymerisation wurden die Reaktionsgemische jeweils in 300 ml kaltes Methanol gegossen. Die ausgefallenen weißen Polymerisate wurden abfiltriert und im Vakuum getrocknet. Die Molmassen der Polystyrole wurden mit Hilfe der Gelpermeationschromatographie mit Polystyrol als Standard bestimmt. Die Ergebnisse finden sich in der Tabelle 2.

10

**Tabelle 2: Umsatz [%], zahlenmittleres Molekulargewicht  $M_n$  [Dalton], mittlerer Polymerisationsgrad  $P_n$  und Uneinheitlichkeit des Molekulargewichts  $M_w/M_n$**

15	Beispiel und Vergleichsversuch	Umsatz	$M_n$	$P_n$	$M_w/M_n$
20	V 1	7,5	143.945	1.382	1,47
25	1	7,0	75.467	725	1,53
	2	7,2	46.244	444	1,43
30	3	7,9	26.150	251	1,42

Die Ergebnisse untermauern, dass das Thiocarbamat eine hohe Wirkung als Regler oder Kettenübertragungsmittel hat.

30

**Patentansprüche**

1. (Co)Polymerisate, herstellbar durch die radikalische (Co)Polymerisation von olefinisch ungesättigten Monomeren in der 5 Gegenwart mindestens einer thiocarbamatgruppenhaltigen organischen Verbindung.
2. (Co)Polymerisate nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die thiocarbamatgruppenhaltige organische Verbindung mindestens 10 eine Thiocarbamatgruppe enthält.
3. (Co)Polymerisate nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die thiocarbamatgruppenhaltige organische Verbindung mindestens 15 zwei Thiocarbamatgruppen enthält.
4. (Co)Polymerisate nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Thiocarbamatgruppenhaltige organische Verbindung durch die Umsetzung einer mindestens eine 20 Isocyanatgruppe enthaltenden organischen Verbindung mit mindestens einem Thiol herstellbar ist.
5. Verfahren zur Herstellung von (Co)Polymerisaten durch die radikalische (Co)Polymerisation von olefinisch ungesättigten Monomeren, dadurch gekennzeichnet, dass die olefinisch ungesättigten Monomeren in der Gegenwart mindestens einer 25 thiocarbamatgruppenhaltigen organischen Verbindung (co)polymerisiert werden.
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass die thiocarbamatgruppenhaltige organische Verbindung mindestens 30 eine Thiocarbamatgruppe enthält.

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die thiocarbamatgruppenhaltige organische Verbindung mindestens zwei Thiocarbamatgruppen enthält.

5

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die thiocarbamatgruppenhaltige Verbindung durch die Umsetzung einer mindestens eine Isocyanatgruppe enthaltenden organischen Verbindung mit mindestens einem Thiol hergestellt wird.

10

9. Verwendung von thiocarbamatgruppenhaltigen organischen Verbindungen als Regler der radikalischen (Co)Polymerisation von olefinisch ungesättigten Monomeren.

15

### **Zusammenfassung**

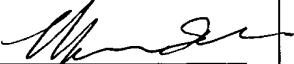
(Co)Polymerivate, herstellbar durch die radikalische (Co)Polymerisation von olefinisch ungesättigten Monomeren in der Gegenwart mindestens einer thiocarbamatgruppenhaltigen organischen Verbindung, Verfahren zur Herstellung von (Co)Polymerisaten durch die radikalische (Co)Polymerisation von olefinisch ungesättigten Monomeren, bei dem die olefinisch ungesättigten Monomeren in der Gegenwart mindestens einer thiocarbamatgruppenhaltigen organischen Verbindung (co)polymerisiert werden, sowie die Verwendung von thiocarbamatgruppenhaltigen organischen Verbindungen als Regler der radikalischen (Co)Polymerisation von olefinisch ungesättigten Monomeren.

10/512034

DT01 Re CT/PTC 20 OCT 2004

PATENT

## IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Application of  Heinz-Peter RINK Hartmut KAGERER Hans-Ulrich MORITZ	Practitioner's Docket No. PAT-01033
Serial No.: This application is a National Phase application of PCT/EP2003/004921 filed 12 May 2003.	Group Art Unit: Not Assigned
Filed:	Examiner: Not Assigned
For: (Co)polymers and Method for the Radical (Co)polymerisation of Olefinically Unsaturated Monomers	<p><b><u>EXPRESS MAIL CERTIFICATE</u></b></p> <p>I hereby certify that the attached correspondence is being deposited with the United States Postal Service in an envelope as "Express Mail Post Office to Addressee" Mailing Label No. <b>ER193000649US</b> addressed to BOX PCT, Commissioner for Patents, PO BOX 1450, Alexandria, VA 22313-1450 on the date shown below.</p> <p>October 20, 2004</p> <p>_____ Date</p> <p> _____ Marjorie Ellis</p>

BOX PCT  
Commissioner for Patents  
PO Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

Copy of Cover page of the Priority Document